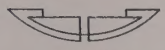
Über Stereoisomerie bei Verbindungen mit zwei unter sich ungleichen asymmetrischen Stickstoffatomen und über anormale quartäre Ammoniumsalze.



Inaugural-Dissertation

der

mathematischen und naturwissenschaftl. Fakultät

der

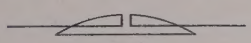
Kaiser Wilhelms-Universität zu Straßburg

zur Erlangung der Doktorwürde am 8. Mai 1913

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

THEODOR GOOST
aus Langerfeld in Westf.



1913.
Wuppertaler Aktien-Druckerei, Elberfeld.

Herrn Professor Dr. Edgar Wedekind, auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, spreche ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus; zugleich danke ich Herrn Professor Dr. Johannes Thiele bestens für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Meinen lieben Eltern.

Inhaltsübersicht.

Einleitung und theoretischer Teil.

1. Stereoisomerie bei Verbindungen mit zwei ungleichen asymmetrischen Stickstoffatomen. Seite 7.
2. Normale und anormale quartäre Ammoniumsalze des N-methyl-äthyl-N'-methyl-äthyl - pp.-diamino - diphenyl - methans Seite 11.
3. Konstitution der anormalen Salze. Seite 15.

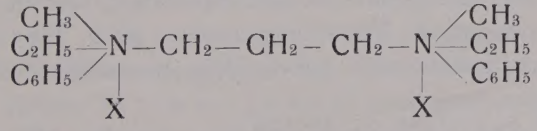
Experimenteller Teil.

1. Methyl-phenyl-allyl - [methyl-phenyl-amino-trimethylen] - ammoninum-jodid. Seite 21.
2. Trimethylen-bis-ammonium - [methyl-phenyl-allyl-jodid]-[methyl-phenyl-benzyl-bromid]. Seite 21.
3. Verbindungen der α Base. Seite 22.
4. Verbindung der β Base. Seite 27.
5. Darstellung des anormalen Jodids. Seite 28.
6. Versuch zur Darstellung des anormalen Chlorids. Seite 31.
7. Versuch zur Darstellung der anormalen Ammoniumbase. S. 32.
8. Darstellung des anormalen Perchlorats. Seite 33.
9. Einwirkung von Silbernitrat auf das anormale Jodid. S. 34.
10. Darstellung des normalen Jodids. Seite 35.
11. Einwirkung von Ammoniak auf das anormale Jodid. S. 35.
12. Einwirkung von Bromsilber auf das anormale Jodid. S. 37.
13. Umsetzung des anormalen Jodids mit kampfersulfosaurem Silber. Seite 37.
14. Darstellung des anormalen Jodids aus der ditertiären Base und dem normalen Jodid. Seite 38.
15. Addition von Benzylbromid an das anormale Jodid. S. 39.
16. Addition von Benzylbromid an das normale Jodid. Seite 40.
17. Abkömmlinge des Additionsproduktes von Benzylbromid an das normale Jodid. Seite 41.
18. Leitfähigkeiten beider Jodide. Seite 43.
19. Molekulargewichtsbestimmungen des anormalen Jodids. S. 44.
20. Addition von Propylbromid an die ditertiäre Base. Seite 44.
21. Addition von Isobutyljodid an die ditertiäre Base. Seite 45.
22. Addition von Aethyljodid an die ditertiäre Base. Seite 45.
23. Addition von Methyljodid an die ditertiäre Base. Sete 46.

Einleitung und theoretischer Teil.

Zwischen den bis jetzt dargestellten Verbindungen des fünfwertigen asymmetrischen Stickstoffs und denen des vierwertigen asymmetrischen Kohlenstoffs besteht eine weitgehende Aehnlichkeit. Es hat sich gezeigt, daß Verbindungen mit einem asymmetrischen Stickstoffatom nur in einer einzigen inaktiven Form auftreten.[1]) In einer Reihe von Fällen ist diese in die beiden Antipoden gespalten worden, die in allen Eigenschaften übereinstimmen und sich nur dadurch unterscheiden, daß sie die Ebene des polarisierten Lichtes in entgegengesetztem Sinne drehen.

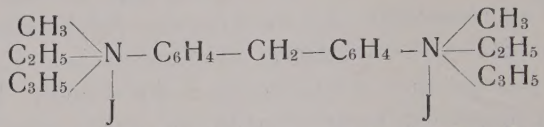
In den letzten Jahren hat man auch diquartäre Ammoniumsalze aufgebaut, die zwei asymmetrische Atome enthalten. Man kann hier zwei Möglichkeiten unterscheiden. Zunächst mögen die beiden asymmetrischen Atome identisch sein. In diesem Fall hat man Analoga der Wein- und Traubensäuren bezw. der bisher noch nicht gespaltenen Dialkyl-Bernsteinsäuren und ihrer Homologen zu erwarten. Es sollten sich also zwei inaktive Isomere finden lassen, die sich durch Schmelzpunkt und Löslichkeit unterscheiden. Eines dieser Isomeren sollte wie die Traubensäure in zwei das polarisierte Licht entgegengesetzt drehende Isomere spaltbar sein. Bisher hat man nur zwei diquartäre Ammoniumverbindungen erhalten, welche diese Erwartungen wenigstens zum Teil erfüllen. Es handelt sich um Salze des Trimethylen-bis-(methyl-äthyl-phenyl-ammoniumhydroxyds).[2])



[1]) E. Wedekind: Die Entwicklung des fünfwertigen Stickstoffs im letzten Jahrzehnt. 1909 — Seite 15 u. ff.

[2]) E. Wedekind und O. Wedekind: Berichte 43, 3707.

Diese existieren in zwei Isomeren. Die Aktivierung derselben ist jedoch nicht gelungen. Bei einer anderen diquartären Stickstoffverbindung, dem pp. Methylen-bis-phenylen-bis-(methyl-äthyl-allyl-ammonium-jodid)[3])



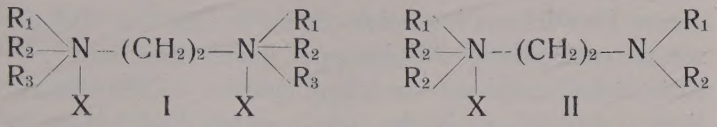
hat man zwar nicht die erwarteten beiden Isomeren gefunden, aber hier ist die Spaltung des erhaltenen, einheitlichen Produktes in zwei Antipoden gelungen. Diese beiden Isomeriefälle sind bis jetzt die einzigen in ihrer Art.

Bei den erwähnten Stickstoffverbindungen sind beide asymmetrischen Atome unter sich gleich. Eine größere Wahrscheinlichkeit für das Auffinden von Isomeren ist bei zwei unter sich verschiedenen asymmetrischen Atomen gegeben. Diese Möglichkeit ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

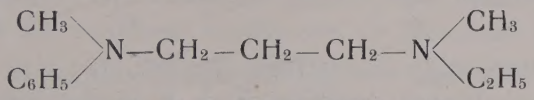
Als Grundsteine zum Aufbau solcher diquartärer Verbindungen kamen zunächst vierfach substituierte Hydrazine in Frage. Wenn solche ditertiäre Basen zwei Moleküle irgend eines Halogenalkyls addieren würden, so hätte man Verbindungen vom gewünschten Typus. Aber es ist schon länger bekannt, daß nur eines der Hydrazinstickstoffatome fähig ist, in den fünfwertigen Zustand überzugehen.[4]) Wenn aber die beiden Stickstoffatome durch zwei oder mehr Methylengruppen getrennt werden, so erhält man diquartäre Basen, die wohl imstande sind, zwei Halogenalkyle zu addieren. Der Grad der Additionsfähigkeit hängt von der Natur des Halogenalkyls und besonders von der Zahl der trennenden Methylengruppen ab.[5]) Bei zwei Gruppen erhält man neben dem erwarteten diquar-

[3]) E. Fröhlich: B. 44. 1059.
[4]) E. Wedekind: Zur Stereochemie des Stickstoffs. Zweite Auflage S. 12; ferner: Harries und Haga. B. 31 57.
[5]) E. Wedekind und W. Mayer: B. 42 303.

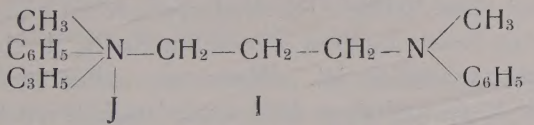
tären Salz I auch mehr oder weniger Amin-Ammoniumsalz II.



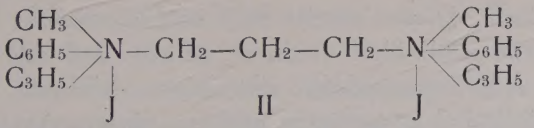
Letzteres stört die fraktionierte Kristallisation außerordentlich. Man hat sich darum den ditertiären Basen zugewandt, deren Stickstoffatome durch d r e i Methylengruppen getrennt sind. Auch hier addiert der zweite Stickstoff schwieriger als der erste. Z. B. kann man das NN'dimethyl-trimethylen-anilin:



zunächst e i n Molekül Allyljodid[6]) addieren lassen. Das so entstandene Methyl-phenyl-allyl-(methyl-phenyl-amino-prophylen)-ammonium-jodid



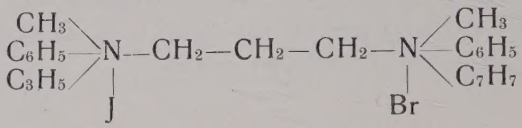
kann dann noch ein zweites Molekül Allyljodid zu dem Trimethylen-bis - (methyl-phenyl-allyl-ammoniumjodid)



anlagern. Wenn man das Amin-Ammoniumsalz I nicht Allyljodid, sondern ein anderes reaktionsfähiges Halogenalkyl addieren lassen würde, so hätte man den gewünschten Typus eines diquartären Salzes mit asymmetrischen u n g l e i c h e n Stickstoffatomen. Entsprechend der Analogie mit den Zimtsäuredibromiden sollte dieses in z w e i i n a k t i v e n Isomeren auftreten. Von diesen sollte j e d e s spaltbar sein. Prof.

[6]) W. M a y e r: Dissertation Tübingen 1910, S. 12.

Wedekind hatte bereits festgestellt, daß obiges Aminammoniumsalz I mit Benzylbromid reagiert. Bei dieser Einwirkung lag indessen die Gefahr vor, daß die schon vorhandene Allylgruppe durch den neu eintretenden Benzylrest verdrängt würde. Solche Reaktionen sind öfters beobachtet worden und haben zu unangenehmen Täuschungen geführt.[7]) Es ließ sich aber zeigen, daß das Additionsprodukt der erwarteten Formel entsprach:

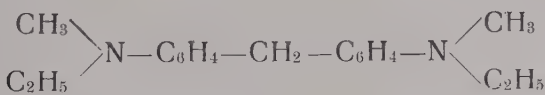


Die Allylgruppe war in Form des Nitrats bezw. Bromkampfersulfonats durch ihr Verhalten gegen Permanganat nachweisbar. Die nähere Untersuchung des ursprünglichen Additionsproduktes auf Isomere war zunächst ohne Erfolg. Die Bedingungen zu einer fraktionierten Kristallisation waren ungünstig, da das Salz ziemlich zersetzlich ist. Wenn man alles in heißem Alkohol löste und dann kalt auskristallisieren ließ, so erhielt man eine einheitliche Kristallmasse und in der Mutterlauge ein Salz, das sich beim Stehen zersetzte und selbst durch große Mengen Aether sich nicht fällen ließ. Dieses zweite Salz war allzuleicht löslich. Es wurde schließlich dadurch gefaßt, daß das gepulverte Additionsprodukt mit einer kleinen Menge Methylalkohol ausgezogen und aus diesem Auszug mit einer größeren Aethermenge gefällt wurde. Das andere schwerlösliche Salz ist relativ beständig. Beide Salze erwiesen sich durch Analyse und Untersuchung ihrer Eigenschaften als Isomere. Ihre Löslichkeiten in absolutem Alkohol verhalten sich wie 1 : 5,5. Ihre Zersetzungspunkte liegen 15° auseinander. Die Verschiedenheit zeigt sich ferner bei der Ueberführung in Salze

[7]) E. Wedekind: Die Entwicklung des fünfwertigen Stickstoffs im letzten Jahrzehnt, 1909, S. 8 u. ff.

anderer Säuren. Das leichtlösliche Isomere bildet nur ein Perchlorat, dessen Zersetzungspunkt um rund 19° tiefer liegt, wie der des isomeren Perchlorats. Pikrat, Chloroplatinat, Kampfersulfonat, Bromkampfersulfonat, Nitrat und Dijodid des leichtlöslichen Isomeren kristallisieren nicht, sondern zersetzen sich ziemlich schnell nach erfolgter Umsetzung. Das andere, schwerlösliche Isomere bildet ein festes Dijodid, ferner: Perchlorat, Kampfersulfonat, Bromkampfersulfonat und ein syrupöses Tartrat. Das Kampfersulfonat wie auch das Bromkampfersulfonat wurde der üblichen fraktionierten Kristallisation unterworfen, doch erwiesen sich die einzelnen Fraktionen als identisch, bezw. erlaubten infolge ihrer Beschaffenheit keine einwandfreie Untersuchung.*) In den Fällen, in denen aus der Drehung (Differenz gegen die Mol.-Drehung der aktiven Anionen) auf erfolgte Spaltung geschlossen werden konnte, erwiesen sich die zugehörigen Salze mit inaktiven Anionen als nicht drehend.

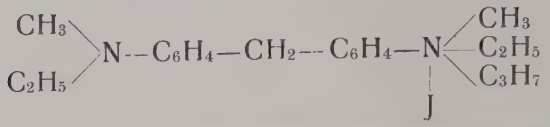
Außer dieser diquartären Ammoniumverbindung sollten noch andere untersucht werden, die sich vom N-methyl-äthyl-N'methyl-äthyl-pp. - diamino-diphenylmethan



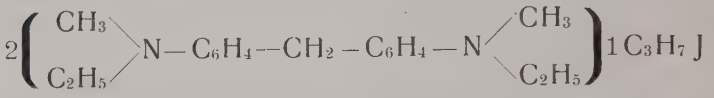
ableiten. Der Versuch, solche Verbindungen darzustellen, führte zu unerwarteten Ergebnissen. Es wurde ein Molekül Base mit einem Molekül Propyljodid ge-

*) Sie waren allzu zersetzlich. Die untersuchten Lösungen waren mehr oder weniger rot gefärbt und absorbierten das gelbe polarisierte Licht. Zum Teil waren sie auch trübe und mußten wiederholt filtriert werden, dadurch wurde dann die Konzentration der Lösungen in unbestimmbarer Weise geändert. Da nun die untersuchten Körper sehr hohe Molekulargewichte besaßen (Kampfersulfonat 848,8, Bromkampfersulfonat 1012,4), so wurde gemäß der Formel: Molekulare Drehung = $\frac{\text{Mol. Gew.} \times \text{Winkel}}{\text{Concentration} \times \text{Rohrlänge}}$ eine Ablesungsdifferenz von nur $\frac{1}{100}$ Grad zu einer großen Fehlerquelle.

mischt. Das erhaltene Additionsprodukt entsprach aber nicht dem erwarteten von folgender Formel,



sondern war zusammengesetzt aus zwei Molekülen Base und einem Molekül Propyljodid.



Es kommt also nur ein Propyljodid auf vier tertiäre Stickstoffatome. Solche ganz abnorme Additionsprodukte erhält man ferner mit Propylbromid mit Isobutyljodid und Aethyljodid. Sec. Butyljodid wurde nicht addiert. Methyljodid lagert sich in normaler Weise an beide additionsfähige Stickstoffatome an. Weitere Additionsversuche wurden nicht angestellt, jedoch ist schon bekannt, daß die Base mit Benzylbromid und Allyljodid in normaler Weise reagiert.[8])

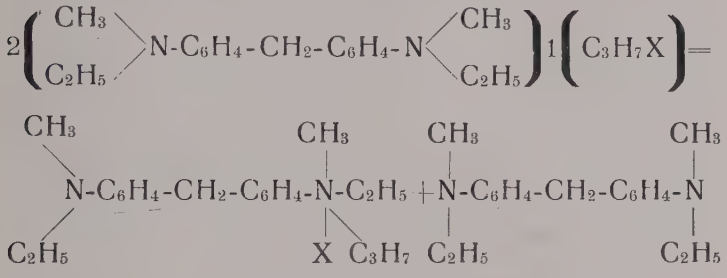
Von diesen anormalen Salzen wurde das erste, aus zwei Molekülen ditertiärer Base und einem Molekül Propyljodid, etwas genauer untersucht. Es sei im folgenden als „anormales" Jodid bezeichnet.

Die Addition des Propyljodids und der zwei Moleküle Base setzt sofort nach dem Mischen ein, sie ist aber nach drei Wochen noch nicht beendet. Durch Einschmelzen in ein Rohr und mehrstündiges Erhitzen in der Wasserbadkanone wird die Reaktion sehr beschleunigt. Anfänglich wurden äquimolekulare Mengen Base und Propyljodid gemischt, später zwei Mol Base und ein Mol Jodid, aber die Ausbeute wurde hierdurch sichtlich schlechter. Genauere Versuche zeigten, daß die Ausbeute mit dem Ueberschuß an Jodid wächst. Dieselben Erscheinungen wiederholen sich, wenn man die Addition in alkoholischer

[8]) E. Fröhlich: B. 44, 1059.

Lösung vornimmt. In ätherischer Lösung bilden sich nach zwei Monaten nur sehr kleine Mengen des Produktes. Das erwartete Aminammoniumsalz wurde in keinem Fall erhalten.

Interessant war die Frage, ob sich das anormale Jodid in Salze anderer Säuren überführen lassen würde. Ihre Darstellung wurde durch Umsetzung mit den Silbersalzen der betreffenden Säuren versucht. Nur das P e r c h l o r a t entsprach in seiner Zusammensetzung dem anormalen Jodid. Bei allen anderen Umsetzungen trat Zerfall ein in dem Sinne, daß ein Molekül der Base abgespalten wurde und ein normales Aminammoniumsalz zurückblieb.

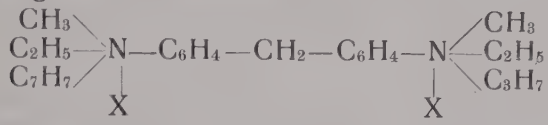


Es wurde so das normale Chlorid, Bromid, Nitrat und Kampfersulfonat dargestellt. Ein Versuch, das letztere zu spalten, führte nicht zum Ziel. Aus den wässrigen Lösungen dieser Körper wurde durch Umsetzung mit Jodkalium das n o r m a l e Jodid dargestellt. Dieses existiert also auch. Es bildet anscheinend quadratische Kristalle, die in ihrem Verhalten von den sonstigen Eigenschaften quartärer Ammoniumjodide nicht abweichen. Die Kristalle sind ebenso beständig wie die des anormalen Jodids. Durch Umsetzung des gelösten anormalen Jodids mit Silberoxyd wurde ferner versucht, die anormale Ammoniumbase darzustellen, aber auch hier trat Zerfall in die ditertiäre Base und die normale quartäre Ammoniumbase ein. Letztere reagierte kräftig alkalisch. Sie wurde

in verdünnter Essigsäure gelöst und durch Jodkalium in das normale Jodid übergeführt. Dieses ist auch durch eine weitere unerwartete Reaktion zu erhalten. Wenn man nämlich das anormale Jodid in Alkohol löst und konzentrierte Ammoniaklösung zusetzt, so kann man ein Molekül der ditertiären Base mit Aether, Benzol oder Ligroin extrahieren. Die zurückbleibende alkoholisch-ammoniakalische Lösung liefert beim Einengen das normale Jodid in kristalliner Form. Eine alkoholische Lösung dieses Jodids liefert in Berührung mit der ditertiären Base wieder das anormale Jodid. Von beiden Jodiden wurden Leitfähigkeitsmessungen in absolutem Alkohol ausgeführt. Es ergaben sich keine wesentlichen Unterschiede, auch gehorcht das anormale Jodid dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz. Weiter wurden Molekulargewichtsbestimmungen des anormalen Jodids in Aceton und Chloroform ausgeführt. Es ergaben sich dabei zu kleine Molgewichte, die mit zunehmender Verdünnung noch kleiner wurden. Anscheinend trat bei den Siedetemperaturen der Lösungsmittel weitgehender Zerfall ein (in Chloroform-Zersetzung).

Da das anormale Jodid noch drei tertiäre Stickstoffatome enthält, wurde es auf sein Verhalten gegen Halogenalkyle geprüft. Als solches diente das reaktionsfähige Benzylbromid. Zunächst wurden äquimolekulare Mengen zur Reaktion gebracht. Nachdem der Benzylbromidgeruch verschwunden, dieses also addiert war, zeigte die Untersuchung der Reaktionsmasse, daß ungefähr die Hälfte des angewandten anormalen Jodids mit 2 Molekülen Benzylbromid in Reaktion getreten. Weiterhin zeigte ein Versuch, daß auch drei Moleküle Benzylbromid addiert werden. Demnach zerfällt das anormale Jodid wahrscheinlich wieder in das normale Jodid, welches ein Molekül Benzylbromid anlagert, und die ditertiäre Base, welche ein oder zwei Moleküle Benzylbromid addiert. Ein ein-

deutiger Beweis in diesem Sinne konnte nicht erbracht werden. Die verschiedensten Versuche zur Trennung des erhaltenen Reaktionsgemisches mißlangen. Nach Ueberführung in die Perchlorate wurde nur ein einheitliches, kristallines Produkt isoliert, das gemäß seinem Schmelzpunkt und seinem Chlorgehalt identisch ist mit dem erwarteten und später dargestellten Salz folgender Konstitution:



Diese Verbindung wurde auch durch Addition von Benzylbromid an das normale Jodid erhalten. Das so entstandene Jodid-Bromid konnte in das besser kristallisierende Dijodid bezw. Perchlorat übergeführt werden. Gemäß seiner Konstitution sollte das Jodid-Bromid in zwei Isomeren auftreten. Das erhaltene Additionsprodukt wurde fraktioniert kristallisiert. Die erhaltenen Fraktionen und ihre Derivate sind auch in ihren Eigenschaften nicht völlig identisch, jedoch sind die Unterschiede so gering, daß die Frage, ob Isomere vorliegen, offenbleiben muß. Das ursprüngliche Anlagerungsprodukt selbst war zur Untersuchung ungeeignet, daher wurden beide Fraktionen in die Kampfersulfonate übergeführt. Diese bildeten zunächst Oele. Das erste löste sich in Aceton und Essigester schwerer wie das zweite Kampfersulfonat. Die Untersuchung beider Fraktionen scheiterte an ihrem schlechten Kristallisationsvermögen. Das zweite Kampfersulfonat löste sich im Gegensatz zum ersten nicht allzuschwer in Aceton bis auf einen kleinen Rest blendend weißer Kristallnadeln, welche vollkommen luftbeständig waren und sich in Wasser klar, farblos und sehr leicht lösten.[9])

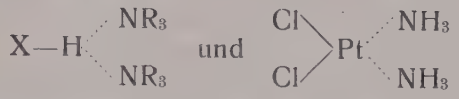
[9]) Die Natur dieser optisch aktiven Fraktion ist unklar, sie ist nicht etwa kampfersulfosaures Silber, auch reagiert sie neutral. Ihr Schmelzpunkt liegt oberhalb des Siedepunkts der Schwefelsäure.

Aus den acetonischen Lösungen der Kampfersulfonate wurden mit überschüssiger konzentrierter Jodkaliumlösung die Dijodide gefällt. Diese sind aus Alkohol sehr gut umkristallisierbar und zeichnen sich durch auffallende Schwerlöslichkeit aus. Die Schmelzpunkte sind unscharf und von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig. Zum Vergleich müssen beide Fraktionen mit einer Mischprobe zugleich in das Schmelzpunktsgefäß gebracht werden. Die erste Fraktion schmilzt dann etwa 4—5° höher wie die zweite. Die Mischprobe schmilzt etwa 1° tiefer wie das zweite Salz. Außer den Kampfersulfonaten wurden die Bromkampfersulfonate dargestellt. Sie sind gleich jenen unbrauchbar, dasselbe gilt für die Pikrate, welche Oele bilden, von denen sich das erste anscheinend leichter in Aceton löst. Endlich wurden noch die Perchlorate dargestellt. Die nebeneinander ausgeführten Schmelzpunktbestimmungen ergaben auch hier ganz geringe Unterschiede. Das Vorliegen von Isomeren muß also dahingestellt bleiben.

Die oben besprochenen anormalen Jodide sind nicht die ersten in ihrer Art. Gräbe und Caro[10]) haben Acridin mit Jodäthyl erwärmt und aus dem Reaktionsprodukt zwei Salze isoliert, von denen das erste aus äquimolekularen Mengen Acridin und Jodäthyl bestand, während beim zweiten auf ein Molekül Jodäthyl zwei Moleküle Acridin kamen. Von beiden Verbindungen war die anormale die beständigere. Gräbe und Caro scheinen sie nicht eingehender untersucht zu haben; sie geben nur an, daß beide Salze beim Umkristallisieren Acridin abspalteten. Werner[11]) hat eine große Zahl „anormaler Ammoniumsalze" zusammengestellt, die durch Anlagerung von zwei und mehr Aminen an Halogenwasserstoffsäuren entstanden sind. Werner vergleicht diese Verbindungen mit den Metall-

[10]) Annalen 158, 274.
[11]) Berichte 36, 147.

ammoniaksalzen. So wie das Metallatom mit seinen Haupt- und Nebenvalenzen die negativen Anionen und die Ammoniakradikale bindet, so ist auch der Säurewasserstoff das Zentralatom für das Halogen und die Aminreste z. B.



Diese Verbindungen sind offenbar prinzipiell verschieden von dem anormalen Salz aus Acridin und Jodäthyl und von den anormalen Jodiden, die in vorliegender Arbeit besprochen sind. Man kann die Eigenschaften des Metalls in den Metallammoniaksalzen bezw. des Säurewasserstoffs in den Wernerschen „anormalen Salzen" nicht ohne weiteres auf die organischen Radikale im Jodäthyl bezw. Jodpropyl übertragen. Es verlohnt sich daher, auf die Frage der Konstitution der anormalen Jodide etwas näher einzugehen. Werner[12]) denkt sich das Ammoniumradikal: als ein Ganzes, das nach außen hin noch eine Valenz betätigen kann. Er stellt einen Gegensatz auf, zwischen den Ammoniumbasen und den Triphenylmethansalzen, deren Anion nach Baeyers Untersuchungen ohne Zweifel am Kohlenstoff selbst sitzt.[13]) Die Frage der Stellung des Anions läßt Werner offen. Hantzsch[14]) hat verschiedenfarbige Isomere bei Pyridinium-, Chinolinium- und Acridiniumsalzen gefunden und erklärt diese Isomerie durch verschiedene Stellungen des Anions am Ammoniumradikal. Meisenheimer[15]) nimmt an, daß sich das Anion gleich den günstigsten Platz am Kation aussucht.

---

[12]) Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie, 1909, Seite 49.

[13]) Zu dem Typus der Carboniumbasen gehören vielleicht auch die asymmetrischen Sulfoniumbasen, während die Jodoniumbasen und Oxoniumbasen zu den Ammoniumbasen gehören.

[14]) B. 44. 1783.

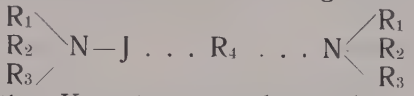
[15]) B. 41. 3971.

Diese Anschauungen, welche darin übereinstimmen, daß das Anion garnicht an den Stickstoff selbst geknüpft ist, erklären auf das beste das Verhalten des asymmetrischen Stickstoffs, welches vollkommen dem des vierwertigen Kohlenstoffs entspricht. Nur wenn im Ammonium alle vier Wasserstoffatome verschieden substituiert sind, tritt Spaltbarkeit auf.

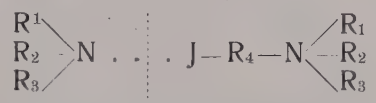
Zur Erklärung*) der ionogenen Valenz kann man annehmen, daß sie die Summe der Restvalenzen der vier um den Stickstoff gruppierten Radikale ist. Letztere können von dem Stickstoff nicht ganz abgesättigt werden. Demnach wäre der Stickstoff weder drei- noch fünfwertig, sondern sein Bindewert wäre etwas größer wie drei. Je nach dem Anspruch der drei Radikale in einem tertiären Amin bleibt dem Stickstoff noch ein mehr oder minder großer Valenzrest, welcher die Bildung quartärer Ammoniumsalze ermöglicht.[16]) Von den Halogenalkylen werden die Jodide am leichtesten addiert, da das Jod von den drei Halogenen den größten Valenzrest betätigen kann.[17]) Wenn nun die sich betätigenden Restvalenzen einerseits am Stickstoff, und andererseits am Halogen sitzen, so dürfte das primäre Reaktionsprodukt wie folgt konstituiert sein:

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix} \!\!\diagdown\!\!\diagup\!\!\!

Stickstoff lockern, so daß ebenso vorübergehend die Bindung zwischen N und J recht fest wird. Die Folge davon ist, daß J dann nicht imstande ist, R_4 ganz abzusättigen; also hat R_4 einen freien Valenzrest. Dieser kann zur Bindung eines zweiten Moleküls tertiärer Base dienen, entsprechend dem folgenden Schema:



Eine derartige Konstitution nehme ich für das anormale Jodid an. Hier können die Valenzreste gerade von solcher Größenordnung sein, daß dieses sonst nicht zu fassende Zwischenprodukt beständig ist. Im allgemeinen werden diese Zwischenprodukte zerfallen und zwar zwischen N und J.[18])

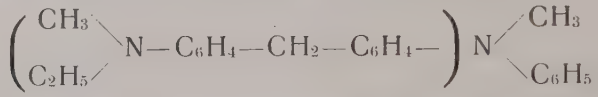


Eine Stütze für diese Anschauungen ist die Bildung des anormalen Jodids durch direkte Anlagerung der Base an das normale Jodid. (Siehe experimenteller Teil). Eigentümlich ist die Einwirkung von Ammoniak auf das anormale Jodid. Man kann annehmen, daß das Ammoniak sich der Nebenvalenz des Jods bemächtigt und die tertiäre Base gewissermaßen verdrängt, so daß man sie extrahieren kann. Das Ammoniakadditionsprodukt seinerseits scheint unbeständig zu sein. Es ist nicht isoliert worden. Die Beständigkeit des anormalen Salzes scheint eben dadurch ermöglicht, daß die verschiedenen Wertigkeitsreste bei den vorliegenden Verbindungen gerade auf einander abge-

[18]) Der Komplex rechts des Striches stellt ein normales quartäres Ammoniumsalz vor. Durch diese Formulierung soll nicht etwa angedeutet sein, daß das Jod speziell an R_4 gebunden bleibt. Vielmehr deuten die experimentellen Ergebnisse auf verschiedene Möglichkeiten, so: die Verdrängungsreaktionen, ferner die Existenz der farbigen Isomeren von Hantzsch, die Dissociation der quartären Ammoniumsalze in Chloroform (B. 44. 1406) und beim Erhitzen, endlich die Untersuchungen von J. v. Braun über den Zerfall der quartären Ammoniumbasen (A. 382. 1).

stimmt sind. Was das Anion betrifft, so hat, abgesehen vom Jod, nur noch der Perchloratrest die Fähigkeit, den anormalen Komplex zusammenzuhalten. Alle anderen Salze (wahrscheinlich sogar das Bromid) zerfallen bei dem Versuch, sie durch Umsetzung aus dem Jodid zu gewinnen. Es ist von Interesse, daß so der stark ungesättigte Charakter des Perchloratrestes direkt nachgewiesen ist.[19])

Eine Komplikation bei den oben entwickelten Anschauungen ist der Umstand, daß die den anormalen Salzen zugrunde liegende Base zweisäurig ist.



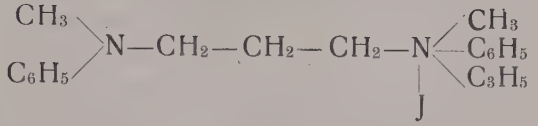
Man kann den eingeklammerten Teil des Moleküls als ein einfaches organisches Radikal betrachten, und annehmen, daß der darin enthaltene Stickstoff räumlich geschützt ist, und nur auf besonders starke Halogenalkyle, wie Methyljodid, Benzylbromid, Allyljodid, reagiert.

Wahrscheinlich verläuft die Bildung quartärer Ammoniumsalze über die oben angenommenen Zwischenprodukte. Daß dieser Weg möglich ist, beweist die schon erwähnte Einwirkung von Benzylbromid auf das anormale Jodid, welche zu dessen Zerfall führt.

[19]) Auf die vorzügliche Eignung der Perchlorsäure zur Charakterisierung schwacher Basen hat schon K. A. Hofmann wiederholt hingewiesen. (B. 42. 4856.)

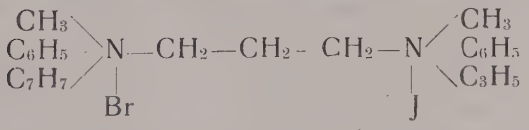
Experimenteller Teil.

1. Methyl-phenyl-allyl (methyl-phenyl-amino-trimethylen) ammoniumjodid.



Aequimolekulare Mengen von N,N'Dimethyltrimethylenanilin[20]) und frisch destilliertem Allyljodid werden zusammengerieben. Die kristalline Base löst sich. Mitunter tritt Erwärmung ein, die zu völliger Verharzung führt. Man muß daher die Mischung gut kühlen. Nach mehr oder minder langer Zeit ist die dünnflüssige Masse erstarrt. Sie wird in Methylalkohol gelöst und sehr langsam, damit das Salz nicht als Oel ausfällt, mit Aether versetzt. Bei peinlich sauberen Ausgangsmaterialien ist die Ausbeute fast quantitativ, anderenfalls erhält man wertlose braune Harze. Der unscharfe Zersetzungspunkt liegt bei 128.°)

2. Trimethylen-bis-ammonium-(methyl-phenyl-allyl-jodid (methyl-phenyl-benzyl-bromid.)



Aequimolekulare Mengen Aminammoniumjodid und Benzylbromid werden in der Reibschale auf das Feinste verrieben. Die Reibschale wird in einen Exsiccator gebracht. Es tritt bald Erhärtung zu einer hellbraunen, sehr harten Masse ein. Diese wird, so gut es geht, zerrieben, und mit Aether von überflüssigem Benzylbromid befreit.

Trennung der beiden Isomeren.

Das zerriebene, mit Aether gewaschene Rohprodukt wird mit dem fünf- bis sechsfachen Gewicht an

[20]) E. Fröhlich B. 40. 764.

kaltem Methylalkohol digeriert. Der Alkohol löst das leichtlösliche Isomere und läßt das andere ziemlich rein zurück. Diese erste Fraktion wird zur Reinigung mehrmals aus heißem Methylalkohol umkristallisiert. Es sei im folgenden als α-Salz bezeichnet. Das zweite im alkoholischen Auszug befindliche Isomere wird durch Ausfällen mit Aether einigermaßen sauber erhalten. Man erhält durch die Fällung kein kristallinisches Produkt, sondern klebrige Flocken, die beim Stehen im Aether feste Krusten bilden. Man saugt nicht ab, weil die Poren des Filters sofort verstopft würden, sondern man dekantiert und gießt dann auf ein Faltenfilter, deckt einigemal mit Aether, bringt dann das Filter in einen Exsiccator mit Schwefelsäure und evakuiert. Nach dem Trocknen kann man das erhärtete Salz (β-Salz) leicht vom Filter abheben.

3. α-Trimethylen-bis-ammonium-(methyl-phenyl-allyl-jodid) (methyl-phenyl-benzyl-bromid.)

Man erhält aus der heißen alkoholischen Lösung weiße glänzende Schüppchen, die schwachen Allylgeruch haben. An der Luft bräunen sie sich zunächst, werden aber wieder weiß und halten sich in einem braunen Glase recht gut. Der Zersetzungspunkt liegt bei 143° und ist durchaus konstant. Beim längeren Aufbewahren sinkt er um einige Grade. Das Bromkampfersulfonat entfärbte schwefelsaure Permanganatlösung. (Bromkampfersulfosäure entfärbt nicht.) Die Allylgruppe ist also im Molekül vorhanden. 100 ccm Aethylalkohol lösen bei gewöhnlicher Temperatur nur 2,2 g.

Analysen:

I. 0,2150 g Subst. ergaben: 0,4269 g CO_2 u 0,1180 g H_2O

II. 0,2335 g Substanz ergaben: 0,1668 g Ag J + Ag Br.

	Berechnet:	Gefunden:	
für C_{27} H_{34} N_2 JBr.		I.	II.
% C	54,61	54,15	
% H	5,79	6,14	
% J+Br.	34,88		34,96

d-Bromkampfersulfonat der α-Base.

10 g des α-Salzes (1 Mol) werden in Methylalkohol gelöst und mit 14,4 g bromkampfersulfosaurem Silber (2 Mol) versetzt und geschüttelt. Der Austausch geht in wenigen Minuten von statten. Das Halogensilber wird abfiltriert. Es entsprach dem Gewicht nach ungefähr der erwarteten Menge. Das Filtrat ist gelblich. Es wird mit gereinigter Tierkohle geschüttelt, wieder filtriert und dann unter vermindertem Druck bei 30—40° im Wasserstoffstrom eingeengt. Es hinterbleibt ein zäher roter Sirup, aus dem der Rest des Lösungsmittels im evacuierten Exsiccator entfernt wurde. Beim Anreiben mit Aceton wurde der Sirup kristallinisch[21]). Zur fraktionierten Kristallisation wurde das Bromkampfersulfonat in Aceton von 40° gelöst. Die Lösung war rot und nahm beim Stehen im Exsiccator an Farbtiefe zu. Aus der abgekühlten acetonischen Lösung schieden sich bald sehr feine, weiße verfilzte Nädelchen ab. Sie wurden schnell abgesaugt und mit Aceton (nicht mit Aether) gedeckt und dann in einen Exsiccator gebracht. Hierbei nahm das Salz eine schwachrote Färbung an. Die Kristalle lösten sich in Wasser leicht, aber unter Trübung. Die Lösung mußte wiederholt filtriert werden. Die stark rotgefärbte acetonische Mutterlauge gab im Exsiccator noch eine zweite Kristallisation, aber diese war wesentlich roter als die erste und dazu noch klebrig. Von der ersten Fraktion wurden 0,2208 g in 10 ccm Wasser gelöst und im 1 dcm Rohr auf Drehver-

[21]) Das Aceton wurde stets durch mehrstündiges Sieden mit Kaliumpermanganat und nachheriges Destillieren über trockenes Kaliumkarbonat gereinigt.

mögen geprüft.*) Winkel $\alpha = +1{,}14$ bis $1{,}19^0$, im Mittel von 10 Werten $= 1{,}17^0$. Danach ist $M_D = +536{,}5^0$ $540^0 = 2 \times 270^0$ ist das Drehvermögen der beiden Bromkampfersulfosäureanionen, es bleibt also für das Kation eine Drehung von $3{,}5^0$. Da bei einem Ablesefehler von $^1/_{100}$ Grad die errechnete molekulare Drehung um $+5$ schwankt, so kann man dieser Fraktion kein Drehungsvermögen in bezug auf den Stickstoff zuschreiben. Die zweite Fraktion wurde durch Lösen in Aceton und Fällen mit Aether einigermaßen sauber erhalten. 0,1623 g drehten die Polarisationsebene um $0{,}91^0$, M_D demnach $= +567{,}6^0$. Beide Fraktionen wurden noch zweimal umkristallisiert. Von der ersten drehten 0,1734 g die Ebene um $0{,}91^0$, $M_D = +531{,}3$. Von der zweiten Fraktion drehten 0,1053 g die Ebene um $0{,}59^0$, M_D demnach $= +567{,}2^0$. Die Bromkampfersulfosäure eignet sich also nicht zur Spaltung.

d-Kampfersulfonat der α-Base.

8 g des α-Salzes wurden in Alkohol gelöst und mit 9,2 g d kampfersulfosaurem Silber versetzt und weiter wie beim Bromkampfersulfonat verfahren. Man erhält kleine Kristallnädelchen, die man aus Aceton umkristallisiert. Sie sind in heißem Lösungsmittel sehr leicht löslich und wurden fraktioniert kristallisiert. 0,1712 g drehten die Polarisationsebene um $0{,}23^0$ demnach ist $M_D = +115{,}2^0$. Hiervon sind $103{,}4^0 = 2 \times 51{,}7^0$ abzuziehen (51,7 ist die molekulare Drehung der beiden Anionen, der Kampfersulfosäure). Es bleibt dann für das Kation eine Drehung von $+11{,}8^0$.
Weitere Beobachtungen:

0,3401 g: $\alpha = 0{,}471^0$ $M_D = +117{,}6^0$
0,3100 g: $\alpha = 0{,}46^0$ $M_D = +126^0$

dieselben Fraktionen noch einmal umkristallisiert:

0,1760 g: $\alpha = 0{,}27^0$ $M_D = +130{,}2^0$

*) Bei allen polarimetrischen Messungen wurde die angegebene Substanzmenge in 10 ccm gelöst und in 1 dcm Rohr bei Zimmertemperatur untersucht.

ein drittes Mal umkristallisiert:

0,1293 g: α = 0,19° M_D = + 124,7°

noch zweimal umkristallisiert:

0,1255 g: α = 0,195° M_D = + 131,9°

0,3439 g: α = 0,50° M_D = + 123,4°

Alle diese Werte sind eindeutig positiv, zeigen allerdings keinen Gang. Es ist also zweifelhaft, ob sie dem Kation zukommen, oder aber einer Verunreinigung zuzuschreiben sind. Die rote Mutterlauge der ersten Fraktion sollte das entgegengesetzt drehende Isomere enthalten. Sie lieferte einige rotgefärbte, klebrige Kristallnadeln. Die Reinigung gelang einigermaßen durch Lösen in heißem Essigester (über Chlorcalcium destilliert) und nachherige starke Kühlung. Man saugt schnell ab und wäscht mit kaltem Essigester und Aether.

0,1239 α = + 0,15° M_D = + 103,01°. Da hiernach keine Spaltung eingetreten war, wurde diese Fraktion noch einmal der fraktionierten Kristallisation aus einem Gemisch von Essigester und Aceton unterworfen. Die erste Fraktion hätte nun einen etwas höheren Wert zeigen müssen, aber 0,3781 g gaben den Winkel α = 0,45°, wonach M_D = + 101,02. Die Spaltung ist also nicht gelungen. Die zweite Fraktion war so stark gefärbt, daß sie nicht zu verwenden war.

d-Tartrat der α-Base.

1 Mol des α-Salzes wurde mit 2 Mol d-weinsaurem Silber in Alkohol in einer Reibschale verrieben. (Das weinsaure Silber ist in Alkohol unlöslich.) Das Halogensilber wurde abfiltriert und die alkoholische Lösung des Tartrats im Exsiccator eingeengt. Sie lieferte einen farblosen, zähen Sirup, der klar und farblos blieb, also recht beständig war. Leider waren in keiner Weise Kristalle zu erhalten. Anreiben mit den verschiedenen Lösungsmitteln, lösen in absolutem Alkohol und vorsichtiges Ueberschichten, oder direktes Fällen mit

Aether, Aceton oder Essigester, war ohne Erfolg. Der Sirup löste sich ferner in Wasser, dagegen schwer in Chloroform.

Dijodid der α-Base.

Eine kleine Menge der ersten Fraktion des d-d-Kampfersulfonats wurde in wässrigem Alkohol gelöst und mit konzentrierter Jodkaliumlösung versetzt. Es bildeten sich bald weiße, glänzende Schüppchen, welche abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Sie sind zersetzlich. Beim Trocknen und Aufbewahren im braunen evacuierten Exsiccator tritt mitunter schon nach einer Stunde Gelbfärbung und Benzylgeruch auf. Die verschiedenen Versuche, das Dijodid umzukristallisieren, misslangen. Es ist zu schwerlöslich und zersetzlich. Die Verbrennungen fielen wenig befriedigend aus: Der Zersetzungspunkt liegt bei 143°, ist aber sehr unscharf.

J	berechnet:	39,65	gef.	37,04	38,03	37,86	38,80%
C	„	50,61	„	46,51	49,92	47,48	45,88%
H	„	5,36	„	5,83	5,53	5,94	5,73%

Dieses Dijodid wurde aus einem scheinbar rechts drehenden Kampfersulfonat gewonnen und sollte die Stichprobe auf sein Drehvermögen sein, indessen fiel die polarimetrische Prüfung vollständig negativ aus. Allerdings war die Lösung sehr verdünnt. Es gelang nur durch Zusatz von Chloralhydrat, welches die Löslichkeit erhöht, eine etwa 1%ige alkoholische Lösung darzustellen. Wasser löst gar nichts. Aus diesem Dijodid wurde durch Schütteln mit Chlorsilber in Alkohol das Dichlorid dargestellt. Es lieferte erst nach dreimonatigem Stehen im Exsiccator einige Kriställchen, mit denen sich nichts weiter anfangen ließ.

Perchlorat der α-Base.

Ueberschüssiges Silberoxyd wird in konzentrierter Perchlorsäure gelöst. Mit dieser Lösung versetzt man eine alkoholische Lösung des α-Salzes, bis alles

Halogensilber ausgefallen ist. Nach dem Filtrieren und Einengen kristallisiert das Perchlorat in weißen Kristallblättchen aus. Es wird wiederholt umkristallisiert, bis der Zersetzungspunkt bei 163-164° konstant ist. Bei höherem Erhitzen tritt Verpuffung ein, daher mißlang die Verbrennung nach Dennstedt. Die Analyse nach Liebig lieferte aber auch keine guten Resultate, selbst wenn die Substanz auf 10 cm Kupferoxyd gut verteilt wurde. Die beste Kohlenstoffbestimmung war um 0,67 % zu niedrig. Gute Resultate lieferten zwei Chlorbestimmungen nach Carius.

I. 0,2150 g. Substanz gaben 0,4279 CO_2 u. 0,1117 g. H_2O
II. 0,1900 g. „ „ 0,3787 „ „ 0,0900 „ „
III. 0,2268 g. „ „ 0,4553 „ „ 0,1162 „ „
IV. 0,3471 g. „ „ 0,1698 Ag. Cl.
V. 0,2972 g. „ „ 0,1437 „ „

berechnet:	gefunden:				
für C_{27} H_{34} N_2 Cl_2 O_8	I.	II.	III.	IV.	V.
C 55,36	54,28	54,36	54,70		
H 5,86	5,81	5,60	5,73		
Cl 12,11				12,10	11,96

4. β- Trimethylen-bis-ammonium-[methyl-phenyl-allyl-jodid] [methyl-phenyl-benzyl-bromid].

Dieses Salz wurde erhalten durch Fällen des alkoholischen Auszugs des ursprünglichen Additionsproduktes mit Aether. Es läßt sich nicht aus heißen Lösungsmitteln umkristallisieren, sondern zersetzt sich. Dazu ist es allzuleicht löslich. 100 ccm kalter, absoluter Alkohol lösen etwa 12 g. Das durch Fällung erhaltene Isomere ist stets gelblich und wird allmählich bläulich. Der Zersetzungspunkt lag bei 128° und stieg trotz 15 maligen Umfällens nicht. Die Allylgruppe ließ sich in Form des Nitrats in absolutem Methylalkohol durch die Entfärbung von Permanganat nachweisen. Die Analyse lieferte schlechte Resultate:

I. 0,1866 g. Substanz: 0,3635 g. CO_2 0,1049 g. H_2O
II. 0,2028 g. „ 0,3986 g. „ 0,1153 g. „
III. 0,1959 g. „ 0,3860 g. „ 0,1091 g. „
IV. 0,1986 g. „ 0,1382 AgJ+AgBr.
V. 0,2075 g. „ 0,1454 „ „ „

berechnet:		gefunden:				
für $C_{27}H_{34}N_2JBr$.		I.	II.	III.	IV.	V.
C	54,61	53,13	53,61	53,73		
H	5,79	6,29	6,36	6,23		
J+Br	34,88				34,06	34,29

5. Perchlorat der β-Base.

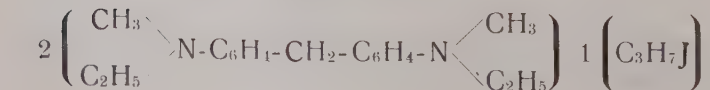
Die Darstellung erfolgte wie in der α-Reihe. Das Perchlorat bildete weiße Kristallblättchen, die sich leicht blau färbten. Der Zersetzungspunkt lag unscharf zwischen 142—149°. Wegen Substanzmangel wurden nur 2 Chlorbestimmungen nach Carius ausgeführt.

I. 0,1219 g. Substanz: 0,0610 AgCl
II. 0,2664 g. „ 0,1325 „

berechnet:	gefunden:	
für $C_{27}H_{34}N_2Cl_2O_8$	I.	II.
12,11% Chlor	12,37	12,29

Wiederholte Versuche, andere Derivate dieses Isomeren darzustellen, führten nicht zum Ziel. Das Chloroplatinat kristallisiert nicht. Das Kampfersulfonat, Bromkampfersulfonat und Nitrat zersetzten sich sofort nach der Bildung zu intensiv rot gefärbten Harzen. Dasselbe geschah mit dem Dijodid, das aus einer wässrigen Lösung des Kampfersulfonats als Oel ausfiel.

Darstellung des anormalen Jodids.



5 g des NN'dimethyl-diäthyl-pp-diamino-diphenylmethans[22]) und 3 g Propyljodid wurden zusammengerieben, unter Abkühlung trat Lösung ein. Nach drei Stunden hatten sich einige Kristalle gebildet. Nach drei Wochen war alles erstarrt. Die Masse wurde in heißem Methylalkohol gelöst; beim Erkalten trat reichliche Kristallabscheidung ein. Nach wiederholtem Umkristallisieren spielte die Farbe der Kristalle ins Gelbliche. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 153°.

Analysen:

I. 0,2779 g. Substanz: 0,6841 CO_2 0,2025 gr. H_2O
II. 0,2586 „ „ 0,0848 AgJ
III. 0,3115 „ „ 21 ccm N

	berechnet: für $C_{22}H_{33}N_2J$	berechnet: für $C_{41}H_{59}N_4J$	gefunden: I.	II.	III.
% C	58,36	66,94	67,14		
% H	7,37	8,11	8,15		
% J	28,07	17,29		17,72	
% N	6,20	7,66			7,67

In der Folge wurden zwei Moleküle Base und ein Molekül Jodid zur Addition gebracht, jedoch wurden die Ausbeuten sichtlich geringer. Es wurden darum zwei entsprechende Versuche a und b unter gleichen Bedingungen angestellt.

a. 3 g Base (2 Mol) + 1,8 g Propyljodid (2 Mol).
b. 3 g Base (2 Mol) + 0,9 g Propyljodid (1 Mol).

Nach drei Wochen war alles fest, aber beide Massen zeigten noch deutlichen Propylgeruch. Beide Kristallkuchen wurden getrennt zerrieben und mit Aether erschöpfend extrahiert. Das zurückbleibende Kristallmehl wurde aus Alkohol umkristallisiert. Versuch a

---

[22]) Fröhlich B. 44. 1059. Die zur Addition verwandte diterliäre Base wurde analysiert und lieferte folgendes Ergebnis:

0,1877 g Substanz: 0,5546 g CO_2, 0,1579 g H_2O

berechnet: für $C_{19}H_{26}N_2$	gefunden:
% C 80,85	80,58
% H 9,22	9,41

eine Molekulargewichtsbestimmung in Aethyläther im Beckmann'schen Apparat lieferte die Zahl 236,6 statt 282.

lieferte 2,6 g anormales Jodid, statt 3,9 g, wie berechnet. Der Versuch b lieferte mit 1,35 g ungefähr die Hälfte. Beide Proben wiederholt umkristallisiert zeigten den Schmelzpunkt und die Mischprobe 152,5°. Noch bessere Ausbeuten lieferten zwei weitere Versuche, bei denen die Menge des Propyljodids noch weiter gesteigert wurde. 3 g Base (2 Mol) + 2,7 g Propyljodid (3 Mol) lieferten 3,4 g Ausbeute. 3 g Base (2 Mol) + 3,6 g Propyljodid (4 Mol) lieferten 3,6 g Ausbeute. Beide Proben standen allerdings 2 Monate. Es wurden auch Additionen in alkoholischer Lösung vorgenommen. 3 g Base + 0,9 g Jodid lieferten 2,2 g Ausbeute. 3 g Base + 1,8 g Jodid lieferten 2,9 g sehr schöner, großer Kristalle. In ätherischer Lösung verlief die Addition sehr schlecht. Die Ausbeute war gering. Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, verläuft die Addition bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, sie wird jedoch durch Erwärmen wesentlich beschleunigt. 5 g Base (1 Mol) + 3 g Jodid (1 Mol) wurden eingeschmolzen und 3 Stunden in der Wasserbadkanone erhitzt. Nach dieser Zeit war alles erstarrt, und zwar in einer unteren glasigen und einer oberen kristallischen Schicht. Beide wurden mechanisch getrennt und wiederholt umkristallisiert. Sie erwiesen sich jedoch durch Schmelzpunktsbestimmung und Mischprobe als identisch mit dem anormalen Jodid. Zu demselben Resultat führten zwei Jodbestimmungen.

I. 0,1648 g. Substanz:		0,0288 g. Jod	
II. 0,1500 g.	„	0,0254 g.	„
berechnet:		gefunden:	
für $C_{41}H_{59}N_4J$		I.	II.
17,29% J		17,48	16,93

Bei keinem dieser Versuche wurde das n o r m a l e Jodid aufgefunden. Gegen Lösungsmittel verhält sich das anormale Salz wie ein quartäres Ammoniumsalz. Heißer Alkohol löst es sehr leicht, bei 25° lösen 100 ccm

absoluter Aethylalkohol nur ca. 2 g, Aceton löst schwieriger. Sehr leicht löst Chloroform. Aether, Benzol, Ligroin, kochendes Wasser verändern die Substanz in keiner Weise; von Säuren wird sie gelöst. Die alkoholische Lösung des Rohproduktes wird an der Luft intensiv blau, sodaß man auch durch endloses Umkristallisieren keine farblosen Kristalle bekommt. Der färbende Stoff ist durch die üblichen Lösungsmittel nicht zu extrahieren.

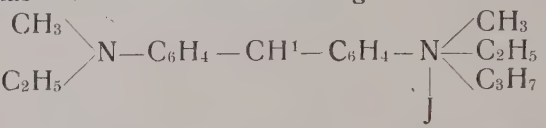
6. Versuch zur Darstellung des anormalen Chlorids aus dem Jodid.

7 g des anormalen Jodids wurden in Methylalkohol gelöst und mit feuchtem Chlorsilber 4 Stunden lang geschüttelt. Dann wurde zur vollständigen Lösung schwach erwärmt und filtriert. Beim Einengen und starkem Abkühlen des Filtrats fiel ein Oel aus. Nach einigen Versuchen zeigte sich, daß es auf folgende Weise zur Kristallbildung gebracht werden kann: Man wählt die Konzentration des Filtrates so, daß bei 30—35° noch nichts ausfällt. Wenn man diese Lösung in eine Kältemischung stellt, und zugleich mit einem Glasstab gut umrührt und reibt, so scheiden sich reine, weiße Nadeln ab, deren Menge durch vorsichtiges Ausspritzen mit Wasser zunimmt. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit wässrigem Alkohol gedeckt und über Chlorcalcium getrocknet. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 39°, die Mischprobe mit der Ausgangsbase, N-methyl-äthyl - N - metyhl-äthyl-pp - dianimo - diphenyl-methan, liegt ebenfalls bei 39°. Die Base selbst schmilzt nach Fröhlich bei 40°. Die Chlorbestimmung fiel negativ aus.

I. 0,2268 g. Substanz: 0,6708 CO_2 0,1849 H_2O
II. 0,1880 g. „ 0,5599 CO_2 0,1550 H_2O

berechnet:		gefunden:	
für C_{19} H_{20} N_2		I.	II.
% C	80,85	80,66	81,22%
% H	9,22	9,12	9,22%

Das erwartete anormale Chlorid verlangt 76,51 % C und 9,27 % H. Das Filtrat von der Base wurde durch Ausäthern von den letzten Spuren der Base befreit und dann eingeengt; zuletzt blieb ein leichtlösliches Oel, welches keine Kristalle liefern wollte und chlorhaltig war. Es wurde in Wasser gelöst und lieferte beim Zugeben von konzentrierter Jodkaliumlösung von neuem ein Oel, welches aus alkoholischer Lösung kristallisierte. Die Analyse zeigte, daß das normale Jodid vorlag.



0,1457 g. Substanz: 0,3112 g CO_2 und 0,0998 g H_2O

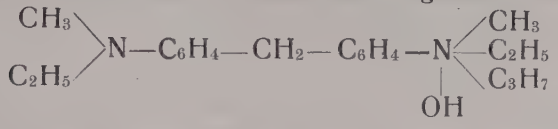
	berechnet:	gefunden:
	für $C_{22}H_{33}N_2J$	
% C	58,36	58,25
% H	7,37	7,66

Eine Jodbestimmung nach Dennstedt ergab 30,13 %, statt 28,07 %.

7. Versuch zur Darstellung der anormalen Ammoniumbase.

Aus 2 g Silbernitrat hergestelltes, alkalifreies, feuchtes Silberoxyd wurde in Methylalkohol aufgeschlämmt und mit 9 g anormalem Jodid, in Alkohol gelöst, versetzt. Beim Schütteln bildete sich Jodsilber. Die alkoholische Lösung reagierte jetzt kräftig alkalisch und behielt diese Reaktion auch nach mehrstündigem Kochen und tagelangem Stehen. Die filtrierte Lösung wurde mit soviel Wasser versetzt, daß der Alkohol 90%ig war, und dann in Eis gestellt. Es bildete sich ein Brei von weißen Kristallnadeln, die nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit der Ausgangsbase identisch waren. Die Menge der Base entsprach mit 3,5 g ungefähr der Hälfte der im anormalen Jodid enthaltenen ditertiären Base. Das Filtrat wurde aus-

geäthert und dann eingeengt. Es entstand ein Oel, welches das Verhalten der quartären Ammoniumbasen zeigte und kräftig alkalisch reagierte; es war hygroskopisch, löste sich spielend in Alkohol und Wasser, nicht in Aether, Ligroin und Benzol. Aus Alkohol erhielt man neben einem gelben Oel einige Kriställchen, vielleicht das Carbonat der folgenden Base.

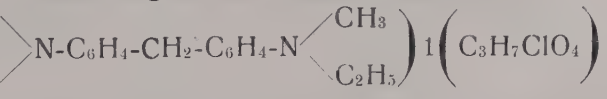


Das Oel wurde in Salzsäure gelöst; hierbei trat schwache Gasentwicklung auf. Das Chlorid wollte nicht kristallisieren, und ebensowenig das daraus gewonnene Perchlorat. Bei einem zweiten Versuch wurde die ölige quartäre Base in Essigsäure gelöst und mit konzentrierter Jodkalilösung in das kristallinische n o r m a l e Jodid übergeführt.

0,1097 g. Substanz: 0,2342 g. CO_2 0,0753 g. HO_2
0,0306 g. J

berechnet:		gefunden:
für $C_{22}H_{33}N_2J$		
% C	58,36	58,23
% H	7,37	7,67
% J	28,07	27,90

8. Darstellung des anormalen Perchlorats.



Aus 1,4 g Silbernitrat dargestelltes Silberoxyd wurde in konzentrierter Perchlorsäure gelöst und mit einer Lösung von 5 g des a n o r m a l e n Jodids in warmem Methylalkohol versetzt. Die Lösung wurde sofort tiefblau und das Jodsilber fiel aus; sein Gewicht entsprach mit 1,8 g ungefähr der erwarteten Menge von 1,6 g. Das blau gefärbte Filtrat wurde eingeengt, dann in eine Kältemischung gestellt, und lieferte so etwa

3 g blaue Kristalle, deren Farbe durch dreimaliges Umkristallisieren aus Methylalkohol allmählich heller wurde und schließlich rötlich blieb. Der Schmelzpunkt lag bei 133,5°. Die Analyse zeigte, daß das anormale Salz vorlag.

0,2829 g. Substanz: 0,0577 g. AgCl

berechnet:	gefunden:
für $C_{41} H_{59} N_4 Cl O_4$	
5,01% Chlor	5,04

9. Einwirkung von Silbernitrat auf das anormale Jodid.

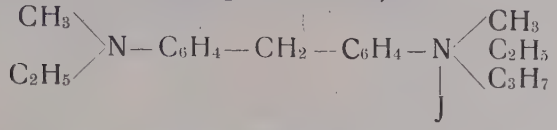
1,2 g Silbernitrat wurden in heißem Wasser gelöst und zu der warmen Lösung von 5 g anormalem Jodid in Alkohol gegeben. Die Lösung wurde intensiv blau. 1,5 g Jodsilber fielen aus. Das in der Lösung neben der ditertiären Base enthaltene normale Nitrat kristallisiert außerordentlich schlecht. Analysenreine braune Kriställchen vom Schmelzpunkt 155,5° wurden schließlich erhalten, als die nicht zu konzentrierte Lösung in ein Kältegemisch gestellt und mit kaltem Aether vorsichtig überschichtet wurde.

I. 0,1980 g. Substanz: 19,4 ccm N zu 1,113 mg.
II. 0,2174 g. „ 0,5415 g. CO_2 0,1682 g. HO_2

berechnet:	gefunden:	
für $C_{22} H_{33} N_3 O_3$	I.	II.
% C 68,15		67,93
% H 8,61		8,66
% N 10,85	10,90	

Das Nitrat zeigt die charakteristischen Salpetersäurereaktionen. Es löst sich in Wasser, Chloroform und Aceton, nicht in Essigester, Petroläther und Benzol. Die ätherisch-alkoholische Mutterlauge wurde abdestilliert. Es blieb ein Oel zurück, das aus 90%igem Alkohol auskristallisierte. Es erwies sich durch Schmelzpunkt, Mischprobe und sonstige Eigenschaften als identisch mit der ditertiären Ausgangsbase.

10. Methyl-äthyl-propyl [methyl-äthyl-amino-diphenyl-methan] ammoniumjodid.



0,5 g des normalen Nitrats wurden in Methylalkohol gelöst und mit konzentrierter Jodkalilösung versetzt. Beim langsamen Verdunsten bildeten sich Kriställchen, die anfänglich weiß, später braun waren. Ihr Schmelzpunkt lag scharf bei 158°. Die Mischprobe mit dem später auf anderem Wege gewonnenen normalen Jodid schmolz ebenfalls bei 158°.

Analyse:

0,0933 g. Substanz: 0,2002 g CO_2 0,0605 g. HO_2 0,0264 J

berechnet: für $C_{22}H_{33}N_2J$	gefunden:
% C 58,36	58,52
% H 7,37	7,25
% J 28,07	28,29

11. Einwirkung von Ammoniak auf das anormale Jodid.

10 g anormales Jodid wurden in 45 g warmem Methylalkohol gelöst und dann Ammoniak eingeleitet, nach der Sättigung wurde noch konzentrierter wässriger Ammoniak zugegeben. Diese Lösung wurde ausgeäthert. Das Einleiten von Ammoniak und das Ausäthern wurde wiederholt, bis der Aether ohne wesentlichen Rückstand verdunstete. Die ausgeätherte Lösung wurde filtriert und im Exsiccator über Kali eingeengt. Es entstanden schöne Kriställchen, anscheinend quadratische Pyramiden. Sie waren weiß und ohne weiteres analysenrein. Ihr Schmelzpunkt lag konstant bei 158,5°. Eine zweite Kristallisation schmolz bei 158°. Die Mischprobe beider schmolz ebenfalls bei 158°.

Analyse: I. 0,1343 g. Substanz: 0,02877 g CO_2
0,0924 g. H_2O 0,0376 g. J
II. 0,2824 g. „ 15,2 ccm N zu 1.159mg.

	berechnet: für $C_{22}H_{33}N_2J$	gefunden: I.	II.
% C	58,36	58,42	
% H	7.37	7,80	
% J	28,07	28,00	
% N	6,20		6,24

Es liegt also wiederum das normale Jodid vor. Die ditertiäre Base, welche durch das Ammoniak abgespalten sein mußte, fand sich in den ätherischen Auszügen vor. Diese wurden abdestilliert, und der wässrige Rest ganz eingeengt. Der Rückstand wurde mit trockenem Aether extrahiert. Bis auf einen kleinen Teil, der sich als anormales Jodid erwies, ging alles in den Aether.

Analyse des ätherunlöslichen Teils:
0,1233 g. Substanz: 0,2996g. CO_2 0,0923 g. H_2O 0,0212 g. J

	berechnet: für $C_{41}H_{59}N_4J$	gefunden:
% C	66,94	66,27
% H	8,11	8,37
% J	17,29	17,20

Beim Verdunsten des Aethers blieb ein Oel zurück, welches bald erstarrte. Schmelzpunkt 38°. Es war die ditertiäre Ausgangsbase, wie die Analyse zeigt.
0,2387 g. Substanz: 0,740 CO_2 0,1949 H_2O

	berechnet: für $C_{19}H_{26}N$	gefunden:
% C	80,85	80,44
% H	9,22	9,13

Anstatt die alkoholisch-ammoniakalische Lösung des anormalen Jodids mit Aether zu extrahieren, kann man vorteilhafter Benzol oder Ligroin anwenden. Diese lösen nichts von den beiden Jodiden. Aus den verarbeiteten 10 g anormalem Jodid wurden gewonnen:

3,6 g Ausgangsbase (statt 3,8 wie berechnet), ferner 3,8 g normales Jodid (statt 6,2 g), eine kleine Menge anormales Jodid fand sich ferner noch in dem alkoholischen Aether.

12. Einwirkung von Bromsilber auf das anormale Jodid.

7 g anormales Jodid wurden in Alkohol gelöst und 20 Stunden mit Bromsilber geschüttelt. Die Lösung färbte sich blau, sie wurde filtriert und dann im Vacuum eingeengt. Beim Erkalten bildeten sich feine Nadeln, die auf Aetherzusatz verschwanden. Sie bestanden aus der abgespaltenen ditertiären Base. Zur Trennung von dem normalen Bromid wurden Alkohol und Aether ganz abgedunstet und der harzige Rückstand mit Aether extrahiert. In den Aether ging die ditertiäre Base, die durch Schmelzpunkt, Mischprobe und ihr sonstiges Verhalten identifiziert wurde. Die erhaltene Menge entsprach mit 2 g nicht ganz der erwarteten von 2,6 g. Der ätherunlösliche, blaue, ölige Rückstand fiel aus allen Lösungsmitteln beim Einengen als Oel aus. Er löste sich in Wasser, Alkohol und Aceton, nicht in Aether, Essigester und Kohlenwasserstoffen. Er wurde in Wasser gelöst, mit konzentrierter Jodkalilösung versetzt und lieferte ein Oel, das aus Alkohol kristallisierte. Es war das normale Jodid. Schmelzpunkt 156°, statt 158,5°. Mischprobe 156°.

0,1218 g.Subst.: 0,2596 g. CO_2, 0,0843 g. H_2O, 0,0339 g. J

	berechnet:	gefunden:
	für C_{22} H_{33} N_2 J	
% C	58,36	58,13
% H	7,37	7,74
% J	28,07	27,83

13. Umsetzung des anormalen Jodids mit d-kampfersulfosaurem Silber.

5,4 anormales Jodid und 2,5gd-kampfersulfosaures Silber in alkoholischer Lösung wurden kurze

Zeit geschüttelt. Die Lösung wurde intensiv blau. Das Jodsilber wurde abfiltriert und die Lösung im Vacuum völlig eingeengt. Aus dem zurückgebliebenen Oel wurden mit Aether 1,2 g (statt 2 g) ditertiärer Base extrahiert. Das stark gefärbte ätherunlösliche Oel erstarrte im Exsiccator zu einem Kristallkuchen. Dieser wurde in Aceton gelöst und fraktioniert kristallisiert. Die erste Fraktion wurde noch einmal umkristallisiert und dann polarisiert. 0,1774 g Substanz gaben $\alpha = 0{,}19^0$; demnach ist $M_D = +59{,}72^0$. Wenn man die molekulare Drehung des Anions mit 51,7° hiervon abzieht, so bleibt für das Kation nur + 8°. Bei einer zweiten Probe gaben 0,1307 g Substanz $\alpha = 0{,}13^0$, wonach $M_D = +55{,}46^0$, oder für das Kation allein $M_D = +3{,}7^0$, demnach ist keine Spaltung eingetreten, da diese kleinen Werte auf Versuchsfehlern beruhen können. Die zweite Fraktion konnte nicht in festem Zustand erhalten werden. Die erste Fraktion wurde durch wässerige Jodkaliumlösung in das normale Jodid übergeführt und analysiert.

0,1465 g Substanz: 0,0411 g J.

berechnet:	gefunden:
für $C_{22}H_{33}N_2J$	
% J 28,07	28,05

14. Darstellung des anormalen Jodids aus der ditertiären Base und dem normalen Jodid.

Aequimolekulare Mengen normales Jodid (1 g) und der Base (0,6 g) wurden in der eben genügenden Menge Methylalkohol gelöst. Am folgenden Morgen hatten sich 1,2 g Kristalle gebildet. Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol schmolzen sie bei 149° statt 153°, dem Schmelzpunkt des anormalen Jodids. Die Mischprobe lag bei 150°. Die Analyse zeigte, daß das anormale Jodid vorlag.*)

*) Anmerkung: Es lag nahe zu untersuchen, ob das normale Jodid Acridin addieren würde; indessen fielen mehrere in dieser Richtung ausgeführte Versuche gänzlich negativ aus. (Vergl. Seite 16.)

0,1470 g. 0,3590 g. CO_2, 0,1081 g. H_2O, 0,0258 g. J

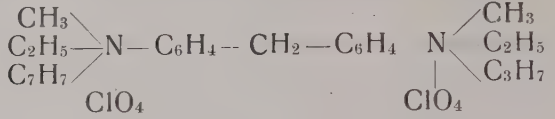
berechnet: für $C_{41}H_{59}N_4J$	gefunden:
% C 66,94	66,61
% H 8,11	8,23
% J 17,29	17,55

15. Einwirkung von Benzylbromid auf das anormale Jodid.

Zunächst wurden äquimolekulare Mengen Jodid (4 g) und Benzylbromid (0,9 g) zusammengerieben. Nach einem Tag wurde in warmem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen fielen 1,7 g Kristalle aus, die nach Schmelzpunkt (150°), Mischprobe (150°) und Verbrennung identisch waren mit dem anormalen Jodid. Es hat also ein Molekül anormales Jodid mit zwei Molekülen Benzylbromid reagiert, wodurch die Hälfte des angewandten anormalen Jodids unverändert geblieben war. Bei einem zweiten Versuch wurde die doppelte Menge Benzylbromid angewandt. [23]) Der Benzylbromidgeruch war nach drei Stunden verschwunden. Das Additionsprodukt wurde in warmem Alkohol gelöst, lieferte aber beim Abkühlen und Einengen keine Kristalle, sondern ein Oel. Dasselbe geschah mit der Mutterlauge des ersten Versuchs. Der Syrup ließ sich durch Aceton in einen löslichen und einen unlöslichen Teil trennen. Der unlösliche Anteil, in Alkohol gelöst, erstarrte im Exsiccator zu einem Glas. Dieses löste sich in Eisessig, Wasser, verdünnten Säuren, Ameisensäure, nicht in Aceton, Essigester, Aether, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen. Aus diesen Lösungs- und Fällungsmitteln konnten aber keine Kristalle erhalten werden. Erfolglos waren auch Impfversuche mit Kristallen aus dem normalen Jodid und Benzylbromid (siehe unten). Durch Lösen in Wasser und Zusatz von Jodkali wurde ein Oel er-

[23]) Bei einem dritten Versuch zeigte sich, daß der Benzylbromidgeruch auch verschwand, wenn drei Moleküle Benzylbromid und ein Molekül anormales Jodid gemischt wurden.

halten, das aber auch nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Endlich ließ sich das Perchlorat in kristallinischem Zustand gewinnen. Aus größeren Mengen Alkohol erhält man Kristalle vom Schmelzpunkt 221°, bei weiterem Erhitzen tritt energische Verpuffung ein. Die Analyse zeigt, daß das Diphenylmethan-bis-ammonium- [methyl-äthyl-propyl - perchlorat]-[methyl-äthyl-benzyl-perchlorat] vorliegt.

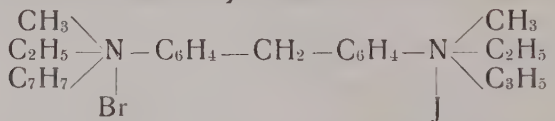


0,1960 g. Substanz: 0,890 g. AgCl.

	berechnet:	gefunden:
für $C_{29}H_{40}N_2Cl_2O_8$		
% Cl	11,52	11,23

Aus dem acetonlöslichen Teil wurden keine Kristalle erhalten. Die Versuche wurden daher aufgegeben.

16. Addition von Benzylbromid an das normale Jodid.



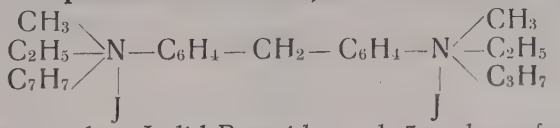
Aequimolekulare Mengen (4,5 g und 12 g) Benzylbromid und normales Jodid wurden gemischt. Der Brei erstarrte alsbald und wurde nach 20 Stunden in Alkohol gelöst. Bei diesem ersten Versuch war keine Kristallisation zu erzielen, daher wurde das Additionsprodukt in das Perchlorat übergeführt. Beim langsamen Verdunsten wurden vier kristalline Fraktionen und ein Oel erhalten. Die ersteren wurden wiederholt umkristallisiert und erwiesen sich als identisch. Sie schmolzen bei 221°.

Analyse: 0,2360 g. Substanz: 0,1098 g. AgCl

	berechnet:	gefunden:
für $C_{29}H_{40}N_2Cl_2O_4$		
% Cl	11,52	11,50

Das Additionsprodukt ist also identisch mit dem oben beschriebenen Perchlorat aus dem anormalen Jodid und Benzylbromid. Als diquartäre asymmetrische Ammoniumverbindung mit unter sich ungleichen Ammoniumkomplexen sollte sie in zwei isomeren Formen auftreten. Das zweite Isomere könnte das Oel sein, das ungefähr in der gleichen Menge auftrat, wie die festen Fraktionen. Leider war mit dem Oel nichts anzufangen. Die Versuche zur Gewinnung eines festen Jodid-Bromids wurden darum fortgesetzt. Schließlich wurden Kristalle erhalten, und zwar zwei Hauptfraktionen. Die Menge der ersten war 5 g; sie zeigte eine auffallende Schwerlöslichkeit. Bei gewöhnlicher Temperatur lösten 100 ccm absoluter Aethylalkohol nur 0,2 g, Methylalkohol löste 1,6 g. Der Schmelzpunkt lag unscharf bei 175°. Schon 10° vorher trat Zersetzung ein. Trotz wiederholten Umkristallisierens waren die Kristalle klebrig und zur weiteren Untersuchung ungeeignet. Sie wurden daher sofort in das Kampfersulfonat übergeführt. Die zweite Fraktion war nur teilweise fest. Ihre Menge betrug etwa 7 g. Sie wurde ebenfalls in das Kampfersulfonat übergeführt.

17. d-Kampfersulfonat und Dijodid der ersten Fraktion.



4,7 g des Jodid-Bromids und 5 g kampfersulfosaures Silber in 50 ccm Alkohol wurden eine halbe Stunde geschüttelt, dann filtriert und im Vacuum völlig eingeengt. Das hierbei erhaltene Oel kristallisierte nicht. Aceton und Essigester lösen es schwer. Alkohol jedoch zu leicht. Zur Kristallisation wurde darum ein Gemisch von Aceton und Alkohol angewandt. Beim Stehen im Exsiccator schieden sich aus der Lösung rot gefärbte, klebrige, verfilzte Nädelchen aus, die beim Absaugen in Berührung mit Luft, sowie beim

Waschen mit Aceton und Aether noch weiter verschmierten. Dasselbe geschah beim Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether. Nach wiederholten Versuchen wurden einige trockene Krusten erhalten, die sich nicht weiter reinigen ließen, darum wurde alles in Wasser gelöst, und mit Jodkalium das Dijodid als braunes Oel gefällt. Aus großen Mengen Alkohol kristallisierte dieses in schönen Kriställchen, die bei 187° schmolzen.

Analysen: I. 0,1491 g. Substanz: 0,0562 g. J
II. 0,1058 g. „ 0,2010 g. CO_2
0,0529 g. H_2O, 0,0403 g. J

berechnet:	gefunden:	
für $C_{29}H_{40}N_2J_2$	I.	II.
% C 51,91		51,81
% H 5,97		5,60
% J 37,88	37,69	38,09

d-Kampfersulfonat und Dijodid der zweiten Fraktion.

Die Umsetzung geschah wie bei Fraktion 1. Nachdem der Alkohol abgesaugt war, blieb ein Oel zurück, das sich im Gegensatz zur ersten Fraktion nicht allzuschwer in Aceton löste, bis auf etwa 1 g weißer Kristallnadeln, die nach dem Trocknen rein weiß und luftbeständig waren. Sie lösten sich spielend und völlig klar in Wasser. Der Schmelzpunkt lag oberhalb des Siedepunkts der Schwefelsäure.

Polarisationen:

Substanz	α	α_D	M_D
0,3048 g.	+0,59°	+19,36°	+170,4°
0,2838 g.	+0,55°	+19,38°	+170,6°
0,3303 g.	+0,625°	+18,92°	+166,6°

Aus den wässrigen Lösungen fiel auf Zusatz von konzentrierter Jodkalilösung kein Dijodid. Erst beim völligen Einengen wurde ein Gemisch klebriger Kristalle erhalten, deren Menge zur weiteren Untersuchung nicht ausreichte. Die Natur dieser optisch-aktiven Kriställchen ist unklar. Der acetonlösliche

Anteil kristallisierte ebenso schlecht wie die Fraktion I. Auch diese Fraktion wurde daher mit konzentrierter Jodkalilösung in das Dijodid übergeführt. Nach wiederholtem Umkristallisieren schmolz dieses unscharf bei 182°, also 5° tiefer wie das erste. Die Mischprobe beider schmolz bei 181°.

Analyse: 0,1428 g. 0,2722 CO_2 0,0820 g. H_2O 0,0541 J

	berechnet: für $C_{29}H_{40}N_2J_2$	gefunden:
% C	51,91	51,99
% H	5,97	6,42
% J	37,88	37,89

Aus den Dijodiden wurden noch die Bromkampfersulfonate dargestellt. Es gelang nicht, sie in kristallinische Form zu bringen. Ferner wurden die Pikrate dargestellt. Sie bildeten Oele, von denen sich das erste anscheinend leichter in Aceton löste, wie das zweite. Endlich wurden beide Fraktionen nochmal in die gut kristallisierenden Perchlorate übergeführt, um aus deren Schmelzpunkten einen Anhaltspunkt für die erwartete Isomerie zu erhalten. Die Schmelzpunktbestimmungen wurden mitsamt der Mischprobe zugleich ausgeführt und hatten geringe Differenzen.

Fraktion I	Fraktion II	Mischprobe
224°	223°	
222°	220°	
225°	222°	221°

18. Leitfähigkeiten des normalen und anormalen Jodids.

Die Messung erfolgte in absolutem Alkohol, der 10 Stunden über Aluminiumamalgam am Rückflußkühler gesiedet hatte. Die Kapazität des Leitfähigkeitsgefäßes war 0,20738. Die mittlere spezifische Leitfähigkeit des Alkohols war k = 0,00 005 905.

Normales Jodid.

Normalität: $\frac{n}{50}$	K	μ
	0,000482	

Anormales Jodid.

$\frac{n}{50}$	0,000508	22,46
$\frac{n}{100}$	0,000326	26,65
$\frac{n}{200}$	0,000214	30,94

19. Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung des anormalen Jodids.

Als Lösungsmittel dienten Aceton und Chloroform.

In Aceton.

I. Reihe			II. Reihe			III. Reihe		
ζ	Δ	M. G.	ζ	Δ	M. G.	ζ	Δ	M. G.
2,081%	0,06°	576	3,835%	0,21°	383	1,53%	0,11°	232
1,722%	0,055°	523	3,009%	0,135°	372	1,422%	0,105°	226
1,516%	0,05°	506	2,569%	0,128°	335			
1,213%	0,08°	253	2,135%	0,128°	279			

berechnetes Molekulargewicht 735

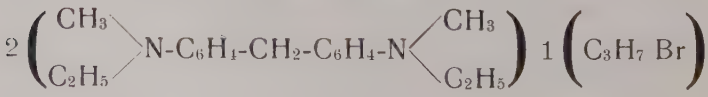
Obwohl die gefundenen Molgewichte zu klein sind, also auf Dissociation hinweisen, konnte aus den acetonischen Lösungen das Salz unverändert zurückgewonnen werden. (0,7 g aus 0,88 g, Fp + 152°.)

In Chloroform.

I. Reihe			II. Reihe		
ζ	Δ	M. G.	ζ	Δ	M. G.
2,10%	0,19°	422	1,74%	0,141°	451
1,80%	0,131°	503	1,01%	0,068°	543
			0,80%	0,068°	433
1,49%	0,146°	373	0,67%	0,088°	277

Die chloroformische Lösung wurde bald gelbgrün. Auch das Heizchloroform war blaugrün gefärbt, allmählich ging dieser Farbton in den des Eisensulfats über. Das Salz war ganz zersetzt; es konnte nicht zurückgewonnen werden.

20. Addition von Propylbromid an zwei Moleküle ditertiärer Base.

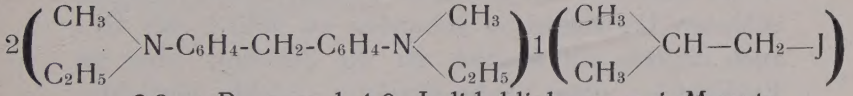


2,8 g Base und 1 g Propylbromid blieben zwei Monate im verschlossenen Gefäße stehen. Trotz häufigen Erwärmens auf 50—60° war die Umsetzung sehr unvollkommen. Die unveränderten Bestandteile wurden mit Aether extrahiert. Es blieb ein Oel zurück, das nicht kristallisieren wollte. Es wurde daher in Alkohol gelöst und mit Jodkalium als Dijodid gefällt. Die entstandenen Kristalle erwiesen sich als anormales Jodid, obwohl dieses bei der Umsetzung mit Bromsilber Zerfall erleidet. (S. o.) Es wäre denkbar, daß in dem Oel trotz Extrahierens mit Aether noch genügend Base war, um nach der Umsetzung mit Jodkali durch Anlagerung an das normale Jodid das anormale Salz zu bilden.

Jodbestimmung: 0,1233 g. Substanz: 0,0217 g. J

berechnet:	gefunden:
für $C_{41}H_{59}N_4J$	
% J 17,29	17,60

21. Addition von Isobutyljodid an zwei Moleküle diter-tiärer Base.



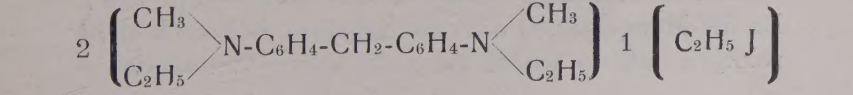
2,8 g Base und 1,9 Jodid blieben zwei Monate stehen. Die Reaktion war unvollständig, auch war wohl durch das zeitweise Erwärmen teilweise Zersetzung eingetreten. Das erhaltene Salz kristallisierte aus Alkohol und schmolz bei 140—141°.

Jodbestimmung: I. 0,1030 g. Substanz: 0,01745 g. J
II. 0,1127 g. „ 0,0189 g. J

berechnet:	gefunden:	
für $C_{42}H_{61}N_4J$	I.	II.
% J 16,97	16,94	16,77

Das normale Jodid erfordert 27,23 % Jod.

22. Addition von Aethyljodid an zwei Moleküle Base.



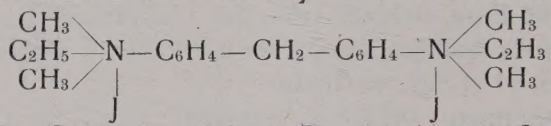
2,8 g Base und 1,5 g Aethyljodid wurden gemischt. Am folgenden Tage war alles zu einer Kristallmasse erstarrt, die aus Alkohol und Aether umkristallisiert wurde. Ausbeute 2,2 g. Schmelzpunkt 144—145°.

Jodbestimmung: I. 0,1445 g. Substanz: 0,0259 g. J
II. 0,1425 g. „ 0,0247 g. J

berechnet:	gefunden:	
für $C_{40}H_{57}N_4J_9$	I.	II.
% J 17,62	17,89	17,34

Das normale Salz erfordert 28,98 % J.

23. Addition von Jodmethyl an ein Molekül Base.



Ein Gemisch von 2,8 g Base und 1,4 g Jodid erstarrte nach einer Stunde. Das Ganze wurde in Methylalkohol gelöst und mit Aceton gefällt. Ausbeute: 1,9 g weiße Nadeln, die an der Luft, auch im braunen Exsiccator über Schwefelsäure, sich gelb färbten, diese Farbe aber allmählich wieder verloren. Die Kristalle schienen Lösungsmittel gebunden zu halten, der Geruch deutete auf Aceton, da die Substanz aber im Exsiccator über Schwefelsäure nicht gewichtskonstant wurde, wohl aber an der Luft, auf der Wage, so wäre auch Jodmethyl denkbar. Fp. 203°.

Jodbestimmung: I. 0,1605 g. Substanz: 0,0717 g. J
II. 0,1482 g. „ 0,0659 g. J

berechnet:	gefunden:	
für $C_{21}H_{32}N_2J_2$	I.	II.
% J 44,86	44,67	44,47

Hier hatte sich also das normale diquartäre Salz gebildet. Aus der Alkohol-Aceton-Mutterlauge fiel mit Aether noch ein Oel aus, welches in wenig Alkohol gelöst, nicht durch Aceton, sondern nur noch durch Aether in feinen Kristallen gefällt wurde (Fp. 205°). Da die Menge gering war, die Substanz sich auch nicht reinigen ließ, so wurde sie nicht weiter untersucht.

Lebenslauf.

Ich, Theodor Goost, wurde am 18. Mai 1887 zu Langerfeld i. W. als Sohn des Bauunternehmers und Ziegeleibesitzers Theodor Goost und seiner Ehefrau Toni, geborene Homberg, geboren und katholisch getauft. Vom 7. bis zum 10. Lebensjahre besuchte ich die Vorschule der Oberrealschule zu Barmen. Ostern 1897 trat ich in die Sexta derselben Anstalt ein und erhielt dort zu Ostern 1907 das Zeugnis der Reife. Vom Sommer 1907 bis zum Sommer 1912 studierte ich Chemie, Physik und Mineralogie an den Universitäten Marburg, Kiel und Straßburg. Seit dem 1. Oktober 1912 bin ich Assistent am Chemischen Institut der Universität Straßburg.